

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2000-501223
(P2000-501223A)

(43) 公表日 平成12年2月2日 (2000.2.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 B 13/00	5 0 1	H 0 1 B 13/00	5 0 1 Z
C 0 8 G 67/00		C 0 8 G 67/00	
75/23		75/23	
C 0 8 J 3/24		C 0 8 J 3/24	Z
5/18	C E Z	5/18	C E Z
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-519946
 (86) (22) 出願日 平成8年11月22日 (1996.11.22)
 (85) 翻訳文提出日 平成10年5月22日 (1998.5.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/US96/18823
 (87) 国際公開番号 WO97/19480
 (87) 国際公開日 平成9年5月29日 (1997.5.29)
 (31) 優先権主張番号 08/561,899
 (32) 優先日 平成7年11月22日 (1995.11.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

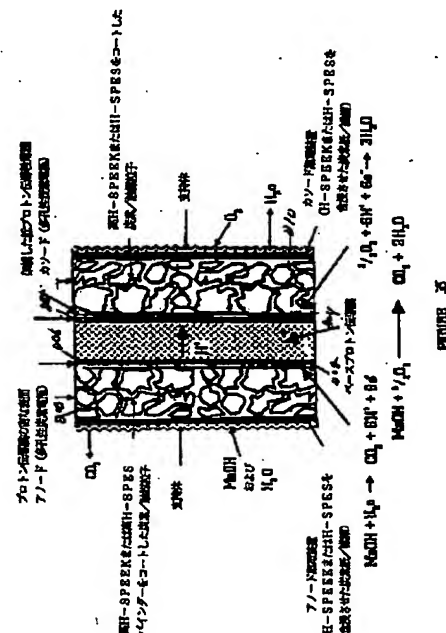
(71) 出願人 カリフォルニア インスティテュート オブ テクノロジー
 アメリカ合衆国 91125 カリフォルニア州, パサデナ, イースト カリフォルニア ブルバード 1201
 (72) 発明者 イェン, シャイオーピン, エス.
 アメリカ合衆国 91001 カリフォルニア州, アルタデナ, モースレー ロード 2378
 (74) 代理人 弁理士 平木 祐輔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池の電解質膜用の新規なポリマー材料

(57) 【要約】

スルホン酸ポリマーが燃料電池用のプロトン伝導膜として使用できるように処理される。好ましい燃料電池アセンブリには、処理済みのスルホン酸ポリマーをコートした炭素/触媒粒子を含む多孔性の炭素電極であるアノードが含まれる。アノード集電装置 (202) は処理済みのスルホン酸ポリマーを含浸させた炭素紙繊維を含む。プロトン伝導膜 (204) はカソード (210) に隣接している。プロトン伝導膜はアノード (200) に面したプロトン伝導膜の密な表面 (208) を含む。カソード (210) に面した表面 (209) は架橋した低プロトン伝導性表面のきわめて薄い層であることが好ましい。



【特許請求の範囲】

1. プロトン伝導特性を有する材料を形成すべく処理可能なスルホン酸ポリマー材料を調製する工程と、

過剰なプロトン伝導性を生じる程度に該材料のプロトン伝導特性を強化すべく該材料を処理する工程と、

プロトンを有する元素の一部分（ただし、全部ではない）を互いに結合させてより密でかつ安定性が保持された膜を形成すべく該材料を追加処理する工程と、を含む、プロトン伝導性ポリマーフィルムの作製方法。

2. 前記処理工程が、前記材料にスルホネート基を付加する処理を含む、請求項1に記載の方法。

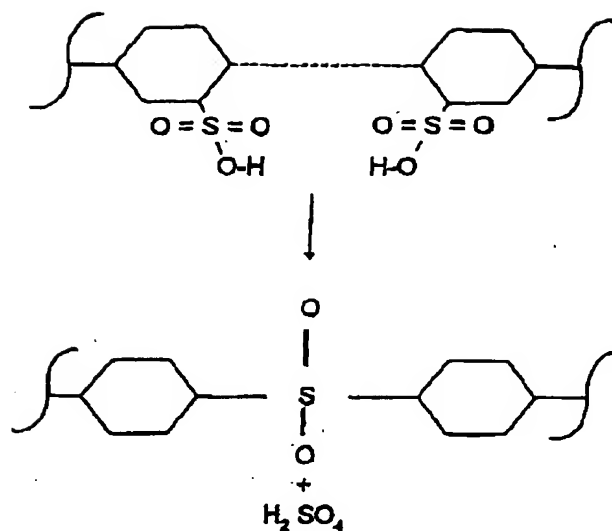
3. 前記追加処理工程が、前記スルホネート基を架橋する処理を含む、請求項2に記載の方法。

4. 前記追加処理が、一方の表面上の前記スルホネート基は架橋せずに他方の表面上の前記スルホネート基だけを架橋することにより非対称な表面密度特性をもつ材料を形成する処理を含む、請求項2に記載の方法。

5. 前記材料が、ポリエーテルエーテルケトンである、請求項4に記載の方法

6. 前記材料が、p-フェニレンエーテルスルホンである、請求項4に記載の方法。

7. 前記架橋処理が、次の化学反応：



に基づいた処理である、請求項 3 に記載の方法。

8. 前記追加処理が、水およびプロトンは透過可能であるがメタノール化合物は吸蔵して透過させない材料を含むより密でかつ安定な膜を形成する処理である、請求項 1 に記載の方法。

9. メタノールをベースとした基剤とする燃料電池中で使用するためのプロトン伝導性ポリマーフィルムを作製する方法であって、

プロトン伝導特性を有する材料を形成すべく処理可能なスルホン酸ポリマー材料を調製する工程と、

過剰なプロトン伝導性を生じる程度に該材料のプロトン伝導特性を強化すべく該材料を処理する工程と、

該材料にメタノール吸蔵性をさらに強化する追加材料を添加する工程と、を含む前記方法。

10. 前記追加材料が、相互侵入高分子網目を含む材料である、請求項 9 に記載の方法。

11. 前記材料が、ゼオライトを含む、請求項 9 に記載の方法。

12. 前記ゼオライトが、メタノールは吸蔵するが水またはプロトンは吸蔵しない特性を有するモルデン沸石を含む、請求項 11 に記載の方法。

13. スルホネート基を含有するスルホン酸ポリマー材料を含み、かつ第1の表面および対向した第2の表面を有するプロトン伝導性ポリマーフィルムであつて、

該第1の表面は架橋されたスルホネートを含み、

さらに、該第1の表面中の架橋量は該第2の表面中の架橋量よりも多い、前記プロトン伝導性ポリマーフィルム。

14. 前記ポリマー材料がベンゼン環を含み、さらに、前記ポリマー鎖の各繰返し単位1つあたり約1個のベンゼン環がスルホネート基を有する、請求項13に記載のフィルム。

15. 前記ポリマー材料がPEEKである、請求項14に記載のフィルム。

16. 前記ポリマー材料がPESである、請求項14に記載のフィルム。

17. 酸化反応を行うための材料から形成されたアノード材料と；

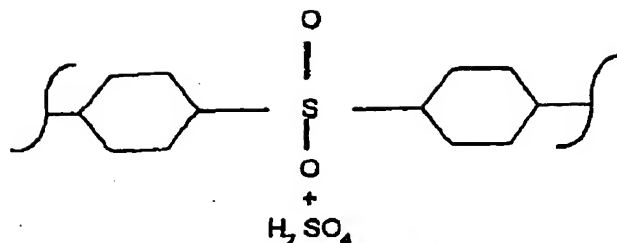
該アノード材料に結合されたプロトン伝導性ポリマー膜材料と、ただし、該プロトン伝導性ポリマー膜材料は、スルホネート基を有するスルホン酸ポリマーを含むとともに、該アノードアセンブリに結合された第1の表面と該アノードアセンブリに対向しかつ該アノードアセンブリから離間した第2の表面とを有し、さらに、該第1の表面には、該第1の表面が物質を伝導する性質に対して、該第2の表面の性質と比較して非対称的に作用する元素が含まれる；

該第2の表面に結合されたカソードと、ただし、該カソードは、還元反応を起こすことのできるタイプである；

を含んでなる燃料電池用電極／膜アセンブリ。

18. 前記アノードおよび前記カソードが、水性メタノールの酸化を行うように最適化されている、請求項17に記載のアセンブリ。

19. 前記ポリマー膜が、選択的にスルホン化された膜であり、しかも、この膜は、前記ポリマー鎖の各繰返し単位1つあたり約1個のベンゼン環に結合された1個のスルホネート基を有するとともに、次の化学式：



で表される架橋されたスルホネート基を含む架橋構造を含む、請求項 17 に記載のアセンブリ。

20. 前記ポリマー膜がSPEEKである、請求項 19 に記載のアセンブリ。

21. 前記ポリマー材料がSPESである、請求項 19 に記載のアセンブリ。

22. 前記第 1 の表面が、架橋された構造の密な表面を含む、請求項 17 に記載のアセンブリ。

23. スルホン化可能なタイプのポリマー材料を得る工程と、

該ポリマーフィルムを、使用目的に必要とされるよりも多くの量のプロトンを伝導できる程度に選択的にスルホン化する工程と、

架橋された該スルホネート基がプロトンを伝導しない程度に該スルホネート基の一部分を架橋する工程と、

未架橋スルホネート基を用いてプロトンを伝導する工程と、

を含む、非対称なプロトン伝導性ポリマーフィルムの作製方法。

24. 前記架橋工程が、前記表面を加熱することにより行われる、請求項 23 に記載の方法。

25. 前記材料が、

H-SPEEKを溶剤に溶解する工程と、

溶剤を除去する工程と、

溶剤を除去した後でこのH-SPEEK溶液からフィルムをキャストする工程と、

得られた乾燥フィルムを、減圧下、かつ100℃より高い温度において加熱し、架橋されたプロトン伝導膜を形成する工程と、

から得られる、請求項 23 に記載の方法。

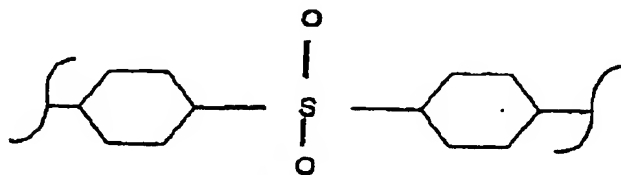
26. 前記材料が、

H-SPESを溶剤に溶解する工程と、
溶剤を除去する工程と、
溶剤を除去した後でこのH-SPES溶液からフィルムをキャストする工程と、
得られた乾燥フィルムを、減圧下、かつ100℃より高い温度において加熱し、
架橋されたプロトン伝導膜を形成する工程と、
から得られる、請求項23に記載の方法。

27. 非スルホン酸基1つあたりのスルホン酸基の数が、プロトン伝導性と物理的構造安定性とのバランスをとるのに有効な数となるように処理されたスルホン酸ポリマーを含んでなる、メタノール酸化/還元燃料電池用のプロトン伝導性ポリマーフィルムであって、しかも、

該スルホン酸ポリマーは、水およびプロトンは選択的に透過可能であるが、メタノール化合物は吸蔵して透過させないように追加処理されている、前記プロトン伝導性ポリマーフィルム。

28. 前記追加処理により得られる構造が、式：



で表される架橋されたスルホネート基を含む、請求項27に記載のポリマー。

29. 前記追加処理を施すことにより形成される構造が、疎水性および親水性のポリマー鎖間相互作用の間に形成されたコンビネーションである、請求項27に記載のポリマー。

30. 前記ポリマー鎖相互作用が、プロトン伝導性相互侵入高分子網目により生じる、請求項29に記載のポリマー。

31. 前記吸蔵が、プロトン伝導膜中の自由空間のサイズを制限する

ことによってなされる、請求項27に記載のポリマー。

32. 前記サイズが、架橋された化合物によって制限される、請求項31に記載のポリマー。

33. 前記サイズが、粒子サイズの選ばれたゼオライトを添加することにより制限される、請求項31に記載のポリマー。

34. メタノール燃料電池中の燃料のクロスオーバーを制限する方法であって、しかも、

メタノール誘導体化合物を含む燃料と接触したアノードを提供する工程と、

還元材料と接触したカソードを提供する工程と、

該アノードと該カソードの間のプロトン伝導性ポリマーフィルムを使用して、プロトンおよび水を該アノードから該カソードへ伝導する工程と、

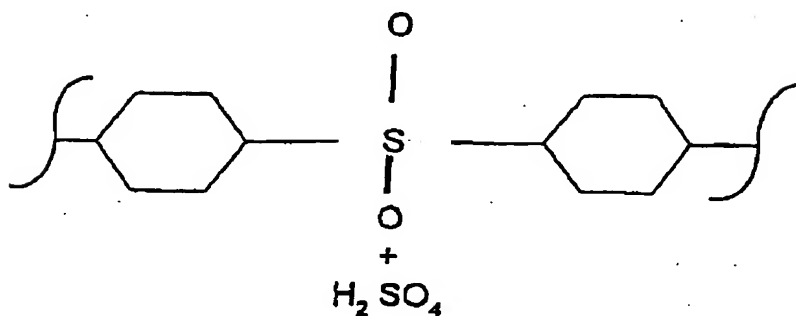
該ポリマーフィルム中の自由空間を制限して、燃料が該アノードと該カソードの間を横切らないようにする工程と、

を含む、前記方法。

35. 前記ポリマーがスルホン酸ポリマーである、請求項34に記載の方法。

36. 前記スルホン酸ポリマーがベンゼン環を含み、さらに、前記スルホン酸ポリマーが、前記ポリマー鎖の各繰返し単位1つあたりかつベンゼン1つあたり約1個のスルホン酸基を有する、請求項35に記載の方法。

37. 式：



で表されるスルホン酸ポリマーの架橋性スルホン酸基を更に含む、請求

項35に記載の方法。

38. 粒子サイズの選ばれた材料を前記スルホン酸ポリマーに添加してメタノール化合物を吸蔵する工程をさらに含む、請求項35に記載の方法。

39. 粒子サイズの選ばれた前記材料が、粒子サイズの選ばれたゼオライトを

含む、請求項38に記載の方法。

40. 粒子サイズの選ばれた前記ゼオライトが、モルデン沸石および媒染剤を含む、請求項39に記載の方法。

41. 前記スルホン酸ポリマーが、プロトン1つあたり600未満の質量を有する、請求項35に記載の方法。

42. 第1のスルホン酸ポリマーを得る工程と、
プロトン伝導を可能にするのに有効な量でスルホン酸基が導入されるように該スルホン酸ポリマーを処理する工程と、
得られた化合物の形態を改変して、膜を横切ってプロトンまたは水が伝導するのを制限するよりも多く、膜を横切ってメタノールが移動するのを制限する工程と、

を含む、非対称的伝導性スルホン酸ポリマーフィルムを作製方法。

43. 前記形態改変工程が、前記膜の第1の表面上の材料を架橋する処理を含む、請求項42に記載の方法。

44. 前記形態改変工程が、水と溶剤との割合を変える処理を含む、請求項42に記載の方法。

45. 前記形態改変工程が、プロトン伝導性相互侵入高分子網目を追加する処理を含む、請求項42に記載の方法。

46. 前記形態改変工程が、粒子サイズの選ばれた材料を添加する処理を含む、請求項42に記載の方法。

47. 粒子サイズの選ばれた前記材料がゼオライトである、請求項46に記載の方法。

48. 前記ゼオライトがモルデン沸石または媒染剤を含む、請求項46に記載の方法。

49. ポリエーテルエーテルケトンまたはp-フェニレンエーテルス

ルホンから成る群より選ばれたスルホン酸ポリマー材料を調製する工程と、

該スルホン酸ポリマーを処理して、プロトン伝導特性を有する材料を形成する工程と、

該材料から膜を形成する工程と、
該材料の特性を変化させるように該材料を追加処理し、プロトンは伝導するが
より大きな物質の伝導は最小限に抑えるようにする工程と、
を含む、プロトン伝導性ポリマーフィルムの作製方法。

【発明の詳細な説明】

燃料電池の電解質膜用の新規なポリマー材料

発明の由来

本発明は、NASAとの契約に基づく研究の成果においてなされたものであり、契約者が所有権を保有することを決定した公法（35 US 202）の条項に支配される。

発明の分野

本発明は、新規の特殊なポリマー材料、および酸化還元反応に依存する燃料電池におけるその使用を記載するものである。より具体的には、本発明は、プロトン伝導特性を有し、メタノール酸化還元燃料電池の電解質膜としての使用に適している特別な材料を記載するものである。

発明の背景および概要

多くの電気化学的酸化還元駆動用途には、プロトン伝導材料が必要とされている。かかるタイプの特殊な燃料電池が米国出願第08/135,007に基づく米国特許第_____号に記載されており、その開示は参照により本明細書に含まれるものである。この特許には、メタノール水溶液を基材とする燃料電池の発明が記載されている。

この特殊なメタノール水溶液燃料電池は、酸電解質を使用せずに作動する最初の実用的な燃料電池である。しかしながら、他の多くの燃料電池と同様に、この燃料電池にはプロトン伝導膜が必要である。燃料電池の動作を図1に示すが、これに関して簡単に記述する。本発明者らには、図1に関して記載された燃料電池の発明者が含まれるので、本出願が従来技術に相当するという容認または含意は本出願から取り去るべきである。

本出願の執筆時においてプロトン伝導性に好ましい材料は、Dupontから商標名Nafion（登録商標）で市販されている、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルスルホン酸のコポリマーから形成された全フッ素化(perfluorinated)プロトン交換材料であった。プロトン伝導膜にはNafion 117が広く用いられている。

しかしながら、Nafionは、それ自体多くの問題を引き起こす。Nafionは非常

に高価である。すなわち、Nafionの価格は1平方メートル当たり700ドルであり、本出願の執筆時においては白金1ポンドあたりよりも高価である。所期の目的に理想的なのはNafionではない。Nafionは高温にかなり過敏であり、90～100℃未満の温度においてのみ有効に用いることができる。かかる低温のために、燃料電池をその最適温度である270～300℃で運転することが妨げられる。

Nafionに関する別の問題は、相当量の燃料が上記の膜を通過することを可能にするメタノール透過性である。燃料は下記のようにして通過することができる：燃料は、アノードからプロトン伝導膜(Nafion)を通過してカソードまで通過する。次に、燃料はアノードの代わりにカソードで酸化される。したがって、Nafionのメタノール透過性によってメタノールが膜を通過し、そしてカソードで酸化されることになる。混合反応（酸化および還元）がカソード側で発生し、そのため反応効率が低下する。本発明者らは、このメタノール透過性がメタノールを基材とする燃料電池の効率を低下させているということを見出した。

Nafionは、約100℃未満の温度で用いるように企図されている。しかしながら、燃料電池は200～300℃という高温で運転することにより、酸素の還元速度が高まり、同時に化学反応の活性化エネルギーが低くなるのである。また、かかる高温により白金触媒の触媒活性も増大する。このことは、白金触媒が本発明の好ましい燃料電池の中で最も高価な構成要素の一つであると判明しているので、重要である。

また、Nafionは、水分バランスに関する問題も引き起こす。Nafionは水分の取込み速度が非常に小さい。その結果、極端なアノード脱水が引き起こされる。アノードの脱水が多すぎると、膜触媒連続性において変化が生じる。この変化により、電極と膜の間の抵抗が効果的に増大する。この抵抗は、抵抗を横切って降下することを必要とする出力電圧を上昇させる。その電圧降下を横切って熱が発生する。この熱の発生によって膜のクラッキングまたはピンホール、および化学的短絡が生じる。最悪の場合には、各部のガスが再化合して爆発する可能性が生じる。

本発明の目的は、かかる燃料電池に使用するための新規の材料を明らかにすることである。この新規の材料は、メタノール透過性は低いプロトン伝導性は

高く、且つ安価で容易に入手できる材料から作成される。

本発明の別の目的は、高温で安定なかかる材料を提供することである。本発明によれば、プロトン伝導膜は、スルホン酸含有ポリマーを基材として形成される。好ましい材料の一つは、ポリエーテルエーテルケトンまたは「PEEK」である。もう一つは、ポリ(pフェニレンエーテルスルホン)または「PES」である。膜として作用するのに必要な構造特性を有するあらゆるスルホン酸含有ポリマーが使用可能である。

本発明の材料は、メタノール透過性を最小限にするために、さらに多少加工処理される。好ましい側面の一つにおいては、調節しながらスルホン酸基を架橋することによって非対称透過性特性を付与するように表面を修飾する。スルホン化の程度を調節することによってプロトン伝導性が得られる。

別の側面においては、相互浸透ポリマー材料を用いて材料を修飾する。

さらに別の側面においては、相互浸透材料のサイズを調節するためにゼオライトを用いる。

図面の簡単な説明

本発明のあらゆる目的は、添付の図面によって詳細に説明され：

図1は、本発明の好ましい燃料電池を示すものであり；

図2は、燃料電池を使用する際の動作を図示したものであり；

図3は、本発明の好ましい膜材料を用いた燃料電池の基本的な動作を示すものである。

好ましい実施態様の説明

燃料電池

図1は、ハウジング12、アノード14、カソード16および固体ポリマープロトン伝導性カチオン交換電解質膜18を備えた液体供給有機燃料電池10を示す。下記により詳しく説明するように、アノード14、カソード16および固体ポリマー電解質膜18は、好ましくは1つの多層複合構造体（以下「膜-電極アセンブリ」と称する）である。ポンプ20は、有機燃料と水からなる溶液をハウジング12のアノードチャンバー22にポンプ輸送するために設けてある。この有機燃料および水からな

る混合物は、出口23から回収され、そしてメタノールタンク19を含む再循環系により再循環される。この再循環系については、以下に図2を用いて説明する。アノードコンパートメントにおいて形成された二酸化炭素は、タンク19内の開口部24を通して排出される。酸素または空気圧縮機26は、ハウジング12内のカソードチェンバー28に酸素または空気を送るために設けてある。図2は、再循環系を含む、燃料電池のスタック (stack, 多数) を組み込んだ燃料電池系を示す。図1の燃料電池についての以下の詳細な説明は、アノード14、カソード16および膜18の構造および機能に主として焦点をあてている。

使用に先立って、アノードチェンバー22は有機燃料および水からなる混合物で満たされ、カソードチェンバー28は空気または酸素で満たされる。作動中、有機燃料はアノード14を通して循環され、他方酸素または空気はチェンバー28にポンプ輸送され、カソード16を通して循環される。電気負荷装置 (electrical load) (図示していない) をアノード14とカソード16の間に接続すると、アノード14で有機燃料の電気酸化が起こり、またカソード16で酸素の電気還元が起こる。アノードおよびカソードで異なる反応が起こると、これら2つの電極の間に電位差が生じる。アノード14で電気酸化により生成された電子は、外部負荷装置 (external load) (図示していない) により伝導され、最終的にはカソード16で捕獲される。アノード14で生成された水素イオンまたはプロトンは、膜電解質18を横断してカソード16に直接運ばれる。したがって、電流は電池を通るイオンの流れ、および外部負荷装置を通る電子の流れによって支えられる。

上に記述したように、アノード14、カソード16および膜18は、1つの複合多層構造体を形成する。膜18の素材は、本発明の重要な主題である。

アノード14は、微細な金属粉末 (すなわち「支持されていない」) または高表面積炭素上に分散させた (すなわち、「支持された」) 白金-ルテニウム合金粒子からなる。高表面積炭素は、米国Cabot Inc. によって提供されるVulcan XC-72 A等の素材であってよい。電気触媒の粒子と電気接触させるため、炭素繊維シートバックリング (backing, 裏材) (図示していない) が使用される。電極バックリングシートとして、市販のTorayTMペーパーバックリングが使用される。TorayTMペ

ーパーバックキング上に支持された合金電気触媒が、マサチューセッツ州フランニングガム(Framingham)のE-Tek, Inc. から入手可能である。または、支持されていない、および支持された電気触媒の両方を化学的方法で調製し、Teflon™バインダーと組合せ、Toray™ーパーバックキング上にコートし、アノードを作製することができる。効率的で時間のかからない、電気触媒電極の作製方法を以下に詳細に記述する。

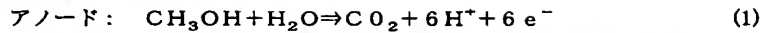
白金-ルテニウムの代わりに、第2の金属がスズ、イリジウム、オスミウムまたはレニウムである、白金を基礎とする合金を用いることができる。一般に、合金の選択は燃料電池に用いる燃料に依存する。メタノールの電気酸化には白金-ルテニウムが好ましい。白金-ルテニウムを用いる場合は、電気触媒層における合金粒子の負荷は、好ましくは $0.5\text{--}4.0\text{mg}/\text{cm}^2$ の範囲である。これより負荷レベルが低い場合よりも、より高い場合の方がより効率的な電気酸化が実現される。

カソード16は、膜18の片側に白金粒子を接着した、気体拡散電極である。好ましくは、カソード16は、膜18のアノード14と反対側の側面に接着した支持されていない、または支持された白金から形成される。米国Johnson Matthey Inc. より入手可能な支持されていない白金黒（燃料電池級）または米国E-Tek Inc. より入手可能な支持された白金素材がこのカソードに適している。アノードについては、カソード金属粒子を炭素バックキング素材上に固定する(mount)ことが好ましい。炭素バックキングへの電気触媒粒子の負荷は、好ましくは $0.5\text{--}4.0\text{mg}/\text{cm}^2$ の範囲である。電気触媒合金および炭素繊維バックキングは、三相境界(three-phase

boundary)を作り出すため、また酸素の電気還元によって生じる水の効率的な除去を達成するために必要な疎水性を提供するため、10-50重量%のテフロン™を含有する。

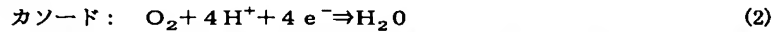
操作の間、濃度の範囲が $0.5\text{--}3.0\text{mol}/\text{l}$ の燃料と水の混合物（酸性またはアルカリ性の電解質を含まない）をアノード室22内のアノード14を通して循環させる。好ましくは、10-500ml/分の範囲の流速を用いる。燃料と水の混合物がアノード14を通して循環すると、典型的なメタノールセルでは以下のような電気化学反応

により電子が放出される：



上の反応によって生成する二酸化炭素は燃料および水の溶液とともに出口23から回収され、気体-液体分離装置（下記の図2の参照に記載する）の中で溶液から分離される。燃料および水の溶液は、次いでポンプ20によりセルに再循環させる。

上記の反応式1に記載した電気化学反応と同時に、酸素の電気-還元を伴い、電子を捕獲するもう一つの電気化学反応がカソード16で生じ、以下のように表される：



反応式1および2に記載したそれぞれの電極反応は、典型的なメタノール燃料セルでは、全体として以下のような反応となる：



十分に高い燃料濃度においては、500mA/cm以上の電流密度を維持することができ。しかしながら、これらの濃度では、膜18を横切ってカソード16へ移動する燃料のクロスオーバー速度が、燃料セルの効率および電気的性能が著しく減少する程度に増加する。濃度が0.5mol/lより低い場合、セルの作用は電流密度100mA/cm₂未満に制限される。電流密度が低い場合には低い流速が適用できることが見いだされている。高い電流密度で操作する場合には、アノードへの有機燃料の質量輸送の速度を増加するため、および電気化学反応によって生成した二酸化炭素を除去するために高い流速が必要となる。低い流速では、膜を通過してのアノードからカソードへの燃料のクロスオーバーもまた減少する。

好ましくは、酸素または空気を10から30psigの範囲の圧力でカソード16を通過して循環させる。特に高い電流密度においては、大気圧よりも大きい圧力を加えることにより電気化学反応が起こっている部位への酸素の質量輸送が改善される。カソードで電気化学反応によって生成した水は、酸素の流れによって出入口30を通過してカソード室28から排出される。

アノードでおこなわれている電気-酸化に加えて、水に溶解された液体燃料は

固体高分子電解質膜18を透過してカソード電気触媒の表面で酸素と結合する。この過程は、メタノールの例について反応式3に記載されている。この現象を“燃料クロスオーバー”と呼ぶ。燃料クロスオーバーは酸素電極の操作能力を低下させ、利用できる電気エネルギーを生産することなく燃料が消費される結果を招く。一般的に、燃料クロスオーバーは効率を低下させ、性能を減少させ、燃料セルに熱を発生させる寄生的な反応である。そこで、燃料クロスオーバーの速度をできる限り小さくすることが望ましい。

クロスオーバー率は、固体電解質膜を通過する燃料の透過率に比例し、濃度及び温度が上昇すると共に増加する。低水分含有量を有する固体電解質膜を選択することによって、液体燃料に対する膜の透過率を低下させることができる。燃料の透過率が低下すると、クロスオーバー率も低くなる。また、大きい分子サイズを有する燃料は、小さい分子サイズを有する燃料よりも小さい拡散係数を有する。従って、大きい分子サイズを有する燃料を選択することによって、透過率を低下させることができる。水溶性燃料がより望ましいが、適度な溶解度を有する燃料は透過率を低下させる。高い沸点を有する燃料は蒸発せず、膜を通過するその移送は液相で起こる。蒸気についての透過率は液体よりも高いので、高い沸点を有する燃料は一般的に、低いクロスオーバー率を有する。クロスオーバー率を低下させるために、液体燃料の濃度を低下させることができる。疎水性部位及び親水性部位の最適分布で、アノード構造物は液体燃料によって適度に濡らされ、電気化学反応を維持し、過剰量の燃料は膜電解質に対してアクセスを有することが防止される。そうして、アノード構造物を適当に選択することによって、高性能で且つ望ましい低クロスオーバー率を得る。

この固体電解質膜は60℃より高い温度で水に対して透過性であるので、多量の水が、透過及び蒸発によって膜を横切って移送される。膜を通過して移送された水は、水回収システム内で凝縮され、水タンク内に供給され（両者を、図2を参照して以下に説明する）、そうして水をアノードチャンバー22内に再導入することができる。

アノード14で発生したプロトン及びカソード16で作られた水は、プロトン

伝導固体電解質膜18によって2個の電極の間で移送される。膜18の高いプロトン伝導率の維持は、有機/空気燃料電池の効率のよい操作のために重要である。膜の水含有量は、液体燃料及び水混合物との直接接触を与えることによって維持される。プロトン伝導固体ポリマー電解質膜の厚さは、寸法的に安定であるように0.05から0.5mmの範囲内にすべきである。0.05mmより薄い膜は、機械的強度が劣っている膜電極アセンブリになる

であろうし、その一方で、0.5mmより厚い膜は、液体燃料及び水溶液によるポリマーの膨潤によって起きる、極端な損傷を与える寸法変化を受ける可能性があり、また過剰な抵抗を示すであろう。膜のイオン伝導率は、許容できる内部抵抗を有するために燃料電池について $1\text{ ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ より大きくしなくてはならない。前記のように、膜は液体燃料に対して低い透過率を有していなくてはならない。

膜形成及び材料

本発明者らは、これらの問題点を取り除く試みに於いて、代替材料を研究した。本発明者等は幾つかの有利な材料を見出した。これらの材料並びにそれらの形成及び加工を、本明細書に開示した実施例に於いて説明する。

これらの材料は二つの重要な特性、即ち、安価な出発材料及び燃料クロスオーバーに対する優れた保護を有する。好ましくは、膜を横切るメタノール移送が制限される。このメタノール移送制限は、下記の実施例の一つを使用して行うことができる。

第一実施例

電気酸化条件下で安定であり、膜層を生成しやすい安価なスルホン化材料、例えば、スルホン酸ポリマーを、出発材料として使用する。この材料は安価であり、また高温で安定である。本発明者等は、この材料は、燃料電池に必要とされるプロトン伝導のために本当の必要量を越えた過剰数のプロトン伝導体を含むことが必要であることを認識した。好ましくは、これらの過剰のプロトン伝導体は、過剰のスルホネート基である。本発明により、この材料は、メタノール透過性を低下させるための交換として、一つの方法でプロトン伝導率能力の幾つかを犠

性にするように更に加工される。

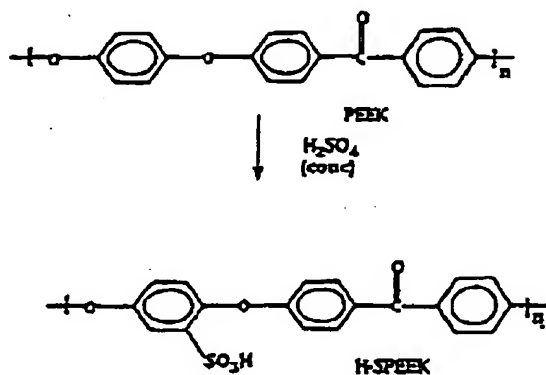
第一の好ましい実施例は、ポリエーテルエーテルケトン、「PEEK」である。PEEKは温度耐性が高く、酸化的に安定なエンジニアリングポリマーである。PEEKは、非対称プロトン伝導膜に転換される。この非対称膜は、プロトンを通過させるが、通過するメタノール分子の量を最小にする空間を有する。従って、この膜を燃料電池に使用したと

き、これは燃料クロスオーバーを減少させる。

メタノール透過は、ポリマーを表面変性することによって、この実施例により減少する。

特別の操作及び結果は、下記のように進行する。250 p グレードのPEEK 120 グラムを、濃硫酸-97% (H_2SO_4) 1200 mL 中で室温で41/2時間攪拌する。次いで、この攪拌によって得られた均質な溶液を、91℃で1時間加熱する。次いで、反応物をクエンチし、室温に冷却する。

次いで、ポリマーを氷スラリー浴中に沈殿させ、濾過し、次いで洗浄して過剰の酸を除去し、適当な材料を生成させる。pH 5で、このポリマーを環境条件下で36から72時間乾燥させる。化学反応を下記に示す。



この第一段階で、本発明者等がH-SPEEKと呼ぶ高分子量材料が生成する。H-SPEEKは365の等価重量を有する。PEEKとは違って、H-SPEEKは、有機溶媒及び水混合物に可溶性である。この材料のベンゼン環3個当たり1個の環は、スルホネート (SO_3H) 基でスルホン化されている。

次いでこの材料を乾燥し、次いで溶媒混合物、好ましくはアセトン／水混合物に溶解す

る。この混合物を、ポリマーサンプル重量の約10%、ここでは3gのグリセリンで更に希釈する。次いで、溶解したポリマー及びグリセリン混合物を、キレートバック上で濾過する。この濾過した混合物は、溶媒を蒸発させたとき、キャストフィルムを形成する。

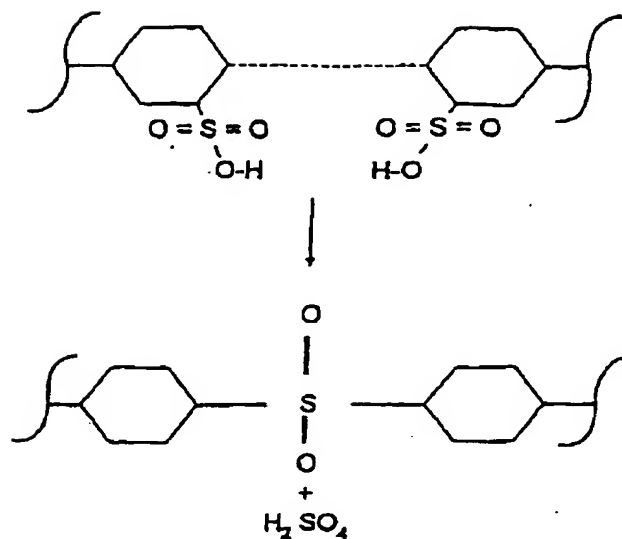
好ましい実施例は、これらのフィルムをガラスパイレックス皿の中で流延させる。蒸発は24から48時間の範囲の蒸発時間にわたって行う。

この第一実施例の第一方法は下記のように架橋する。フィルムを固定した後、皿全体を真空下で120℃に加熱する。上記の方法によって形成されたH-SPEEKは、PEEKポリマー鎖中のベンゼン環に多数のスルホネート基を有する。平均して、3個の環当たり1個の環に、1個のスルホネート基が含まれる。この方法で生成されたH-SPEEKは、プロトン当たり約365質量を有し、これはプロトン当たり1144質量のより大きい値を有する「Nafion（登録商標）」よりも良い形である。これは、燃料電池を操作するために本当に必要なものを越えた過剰のプロトン容量を表わしている。

本発明者等は、これが十分なスルホネート基を残し、そうして幾らかを架橋のために犠牲にできることを認識した。更に加工した後でも、このポリマーはプロトン当たり600より小さい質量を維持している。本発明者等は、本発明で多数の架橋が存在していても、なお多量のプロトン伝導率が存在することを認識した。

本明細書に記載したように、更に加工した後でも、このポリマーはプロトン当たり600より小さい質量を維持している。本発明者等は、本発明で多数の架橋が存在していても、なお多量のプロトン伝導率が存在することを認識した。

真空下での120℃での加熱によって、下記に示すように架橋が起こる。



。末架橋フィルム中のスルホン酸基の核磁気共鳴（NMR）分析を行った。重水素化したジメチルスルホキシド（ d_6 DMSO）中で ^1H をモニターしたNMR溶液スペクトルは、繰り返し単位当たり1個のスルホン酸基を示した。ここで、各繰り返し単位は、反応1で上に示すようなものであり、3個のベンゼン環を含む。

。架橋膜を含有し得る一連の溶液を、水酸化ナトリウムの標準希釈溶液で逆滴定した。滴定の分析によって、架橋した後で、全溶液中のスルホン酸基の28%が、架橋工程によってスルホネート基に転換されたことが示された。

PEEKをスルホン化するとき、本発明者等は、スルホン化量と安定な物理的性質についての必要性の間には交換の必要性があることを見出した。より多いスルホン酸は、プロトン伝導性能を改良する。しかしながら、これはまた、得られる膜の物理的構造を相対的に劣化させる。それで、本発明者等は、スルホン化の量と適当な物理的構造との間の交換を開発した。本発明者等は、3個の環当たり1個の環をスルホン化することによって、二

つの競合目的の間に最良の交換が得られることを見出した。

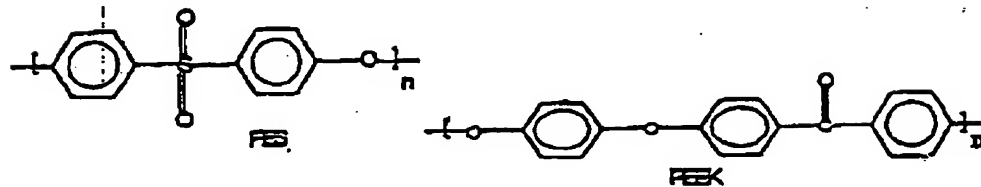
本発明で生成された材料は、好ましくは表面高密度である。この方法によって製造された表面高密度サンプルは、機械的強度及びプロトン伝導性に於いて、市

販の N a f i o n に匹敵していたことが見出された。これらの材料は、ナフィオンよりも多数のスルホン酸基を有していた。それによって、プロトン伝導性が顕著な低下をせずに、架橋を行うことができた。

これらの表面高密度材料は、非対称膜を形成する。本発明の現在の目的のために重要なことは、材料が水を通過させることができ且つプロトン伝導性を有することである。しかしながら、材料部分の間の空間は、メタノール (CH_3OH) が通過するのを阻止するために十分なほど小さい。

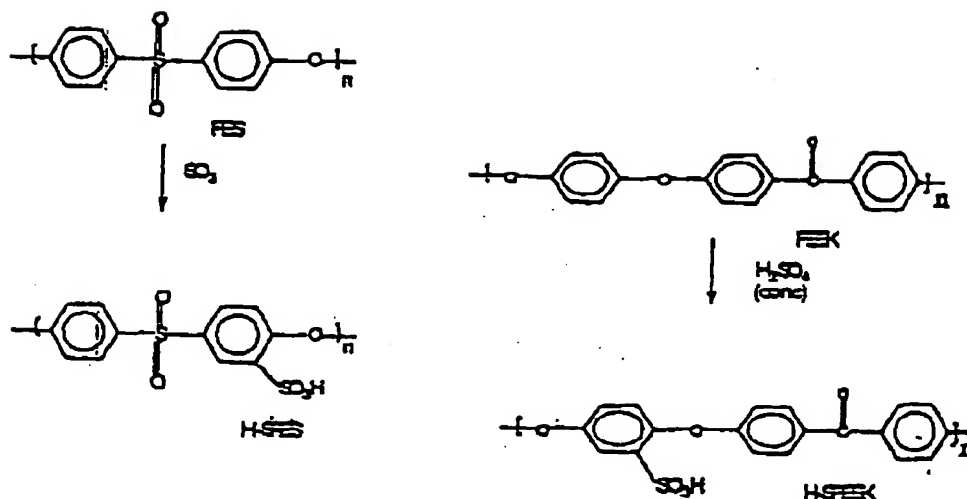
本発明の第二の重要な態様では、異なったスルホン酸ポリマーが使用される。

液晶ポリマーであるポリ (p-フェニレンエーテルスルホン) 又は P E S は、下記の構造を有する。



P E S に関する操作は、時期の P E E K のものと全く同様である。P E E K のガラス転移温度の 156°C と比較すると、P E S のガラス転移温度は 225°C である。P E S の価格は約 \$ 10 1 b で：N a f i o n より低位である。

スルホン化は次のように起こる。



H-SPEK 状 H-SPEEK はスルホン化の量とその物理構造の間に交換を必要とする。30%スルホン化以下では両方の材料をイオニマーとして挙動する。70%スルホン化以上では、これらの材料は高分子電解質又はPECとして挙動する。スルホン化度の制御で、H-SPEK 膜特性は最適化できる：H-SPEK 膜加工の容易さ、強度及び伝導度は制御でき、最適化できる。

上で処理したようにこれら両方の材料の重要な特性はそのスルホン酸基の多数が適当な架橋に対してスルホン酸基の犠牲を可能にすることである。H-SPEK 材料がプロトン当たり365質量を有することはすでに述べた。架橋すると、これらの材料はさらにプロトン当たり504質量を有する。これはNafion膜のプロトン当たり1144質量とまったく好適に比較される。さらに、H-SPEEK のスルホン酸基はH-SPEEK 骨格に位置する。この種の高分子電解質はプロトン伝導に対し機能的チャネル構造を含む。こ

とがよく知られている。

他に二つの技術がこの最初の実施態様によって可能である。最初の技術は膜注型工程中に高分子溶媒として使用される水及び有機溶媒の料をかえる。上記のように、これらの材料の特性は膜加工中のスルホン化の量と溶媒の性質に基づいて変化する。本発明のこの観点によって、水の量は膜の表面が注型される時間中の

H-SPEEK膜注型溶液から下げられるかまたは取り除かれる。これは生じる膜上に稠密表面領域を覆う。

別な選択的技術は二つの別々の膜を形成する：基本骨格として作用する第一の膜、および第二の膜は基本伝導膜上に低プロトン濃度被覆を形成する。この低プロトン濃度H-SPEEKまたはH-SPE Sはついで異方性複合膜を形成するために真空下の加熱で架橋される。これは非対称膜を形成する。

要約すると：

第一実施例は材料を修飾する表面の工程を使用する。本実施形態は材料の「面」だけを好適に修飾し、他の面を修飾しない。この非対称修飾は表面稠密異方性膜を提供する。その表面稠密膜はメタノールクロスオーバーを最小にするためにアノードに面する。

表面形態の修飾高分子溶媒として使用される水及び有機溶媒に比率を変えることによって行うことができる。これは膜注型工程中の溶媒蒸発の速度を変更することを可能にする。

別の技術は高分子架橋を生じるために表面を加熱することである。

別の表面形態の修飾技術は、図3に示すように、基本伝導膜上に薄い、低プロトン濃度H-SPEEKまたはH-SPE S被膜を適用する。この薄い被膜の架橋は上述のものに同様な効果を有する。

第二実施例

メタノール輸送は、この第二実施態様によれば、疎水性及び親水性ポリマー鎖の相互作用を最適化することによって制限される。プロトン伝導相互浸透ポリマーネットワークは、これらの構造の組合わせを用いて形成される。

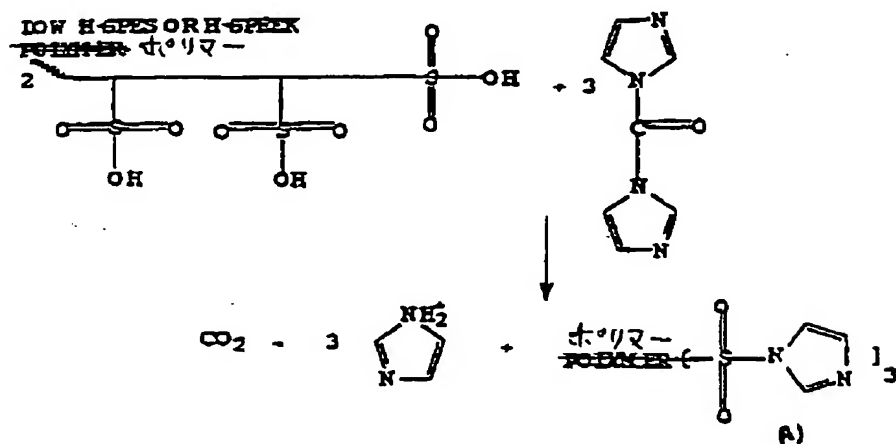
第二実施例は、前記のものと同様な出発化合物を形成する。

本発明によるこの第二の種類の構造変化は、高スルホン化PEEK又はPESを変性することによって不斉膜を形成し、相互浸透ポリマーネットワークを形成する。このプロトン伝導膜系は、2種類のプロトン伝導ポリマーネットワークから形成される。種類Ⅰの膜は、架橋した疎水性ポリマー鎖から形成され、前記のようなもう1つの架橋した親水性ポリマー鎖と相互浸透している。この種類Ⅰの

膜は、可変量の低スルホン化H-SPE Sを有する。これはまた、高スルホン化H-SPEEKの架橋した疎水性ポリマー鎖をも有する。

種類IIの膜は、架橋した疎水性の変動低スルホン化H-SPEEK) 並びに架橋した親水性高スルホン化H-SPE Sを有する。どちらの材料も次の式に従って、その化学構造が変えられている。

低H-SPE S又はH-SPEEK



この高スルホン化H-SPEEK又はH-SPE Sは、上に示されている反応メカニズムに従って高温で架橋されうる。

種類Iの膜は、化合物A、化合物B、及び高スルホン化H-SPEEK又はH-SPE Sを含む膜流延溶液混合物から形成される。相互浸透ポリマーネットワークを有する種類IIの材料は、疎水性H-SPEEK及び親水性H-SPE Sから構成される。これは同じ方法を用いて調製することができる。これは、異なる化学的性質を有する2つの異なる種類のポリマーを生じる。どちらもプロトン伝導性を有するが、これら2つのものは異なる構造を有する。これらの異なる構造は、燃料クロスオーバーを最小限にすることが分った。

第三実施例

この第三実施例は、プロトン伝導膜における空隙率を変える。これらの空隙率は、小さい粒子サイズが選ばれたゼオライト好ましくはモルデン沸石を調製することによって、減少させることができる。これはメタノールを吸蔵しないがプロトン伝導性を有している。

ゼオライト材料がH-SPEEK又はH-SPEESに添加されて、ゼオライト/H-SPEEK又はゼオライト/H-SPEES複合膜を形成する。プロトン含有H-SPEEK及びH-SPEES)並びにゼオライトホール中のプロトンは、プロトン伝導性を引き起こすものである。

この実施例に従って用いられる好ましいゼオライトは、プロトン含有モルデン沸石である。モルデン沸石は、HSPEEK又はHSPEESプロトン伝導複合膜に添加される。本発明者は、これが膜の空隙率を減少させ、従ってメタノールクロスオーバーをも減少させることを発見した。

モルデン沸石は、種々の分子を選択的に吸収又は拒絶する機能を有する。モルデン沸石のイオン伝導性は、カチオンの種類及び水の濃度に依る。

例えば内部に多量の錫を含むモルデン沸石である。いわゆる「錫含有率の高いモルデン

沸石」は高い伝導性がある。カルシウム及びBA含有率の高いモルデン沸石はメタノールを含まないが、その理由は、空隙通路の最も狭い断面の直径が3.48~4.0オングストロームだからである。モルデン沸石は、pH0.75付近の酸性溶液中で非常に安定である。

モルデン沸石は、文献に多く記載されている。記載されているあらゆるゼオライト材料を用いることができる。本発明者らは、最良のモルデン沸石はH⁺を含んでいるものと考える。

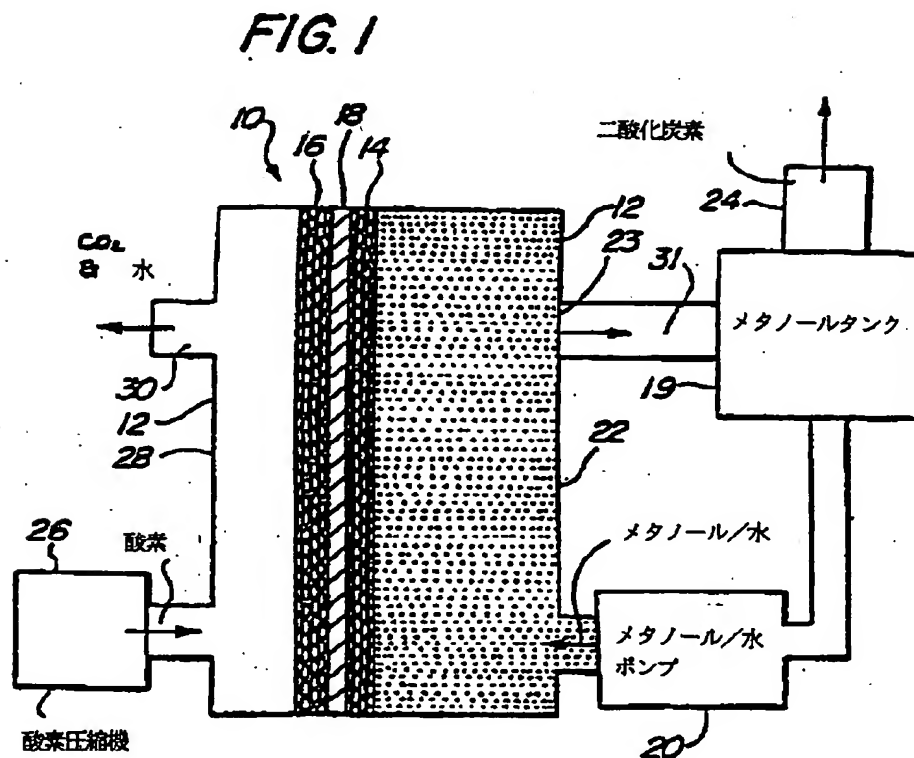
好ましい燃料電池の最終アセンブリを図3に示す。これにはアノードが含まれているが、アノードは、本発明の材料でコートされた炭素/触媒粒子を含む多孔性炭素電極である。アノード集電装置202は、この材料で含浸された炭素紙繊維を含んでいる。本発明のプロトン伝導膜204は、カソード206に隣接している。プロトン伝導膜は好ましくは、アノード200に面したプロトン伝導膜の密な表面206を含む。カソード210に面した表面208は、好ましくは架橋した低プロトン伝導性表面のきわめて薄い層である。

カソード210は、同様に高H-SPEEK又はH-SPEESでコートされた炭素触媒粒子を含んでいる。

上記においてはいくつかの実施例だけが詳細に記載されているが、当業者であれば、本発明の有利な構造から逸脱することなく、この好ましい実施例において多くの修正が可能であることを理解するのは確かであろう。例えば前記においてH-SPEEK及びH-SPEsが好ましい材料として記載されているが、その他のこれに代る材料も用いることができると理解すべきであろう。スルホン化及び架橋を行なうことができるようなあらゆる同様の材料をも、H-SPEEK又はH-SPEsの代りに用いることができる。ここで用いられている特定の種類の相互浸透ポリマーは単なる例にすぎず、その他の相互浸透ポリマーも用いると理解すべきである。さらにはゼオライトは、必要な機能を果たすあ

らゆるゼオライトであってもよく、適切なゼオライトを選択する基準は、前記のようなものである。

【図1】



【図2】

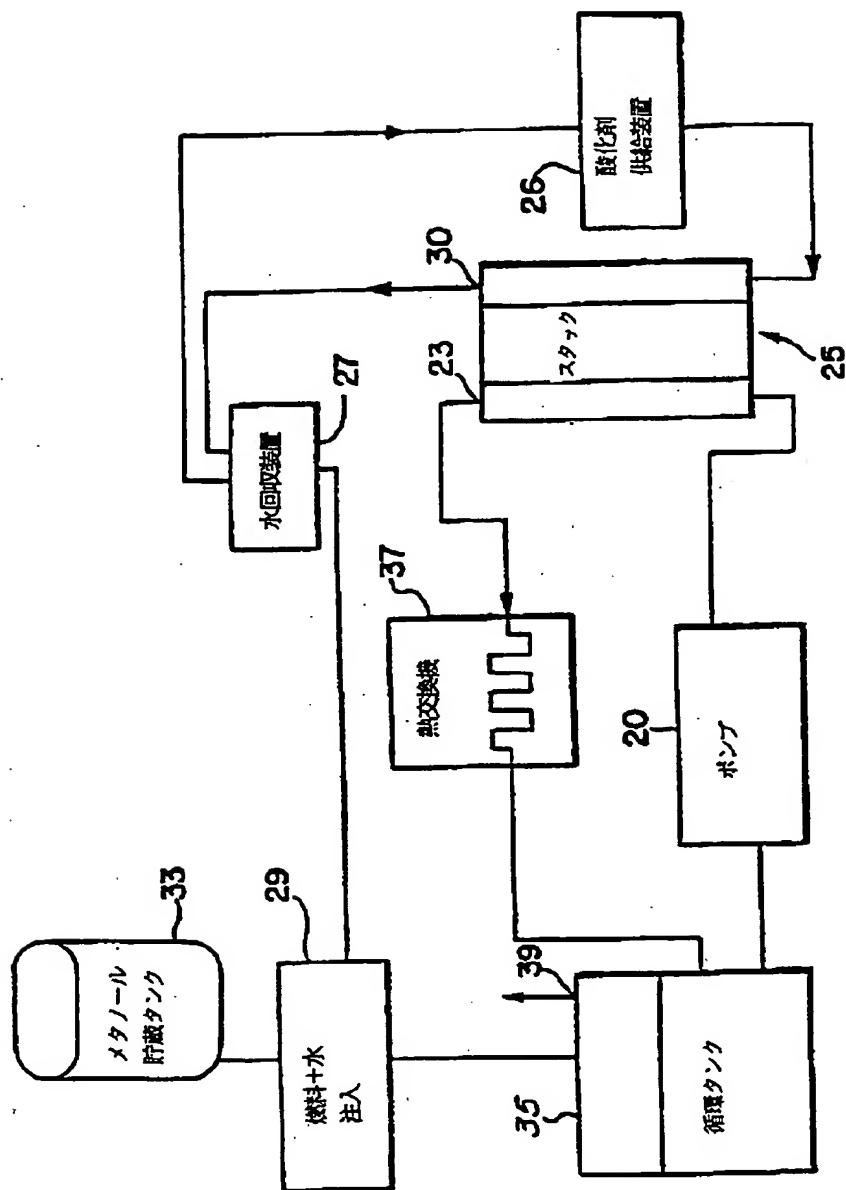


FIG. 2

【図3】

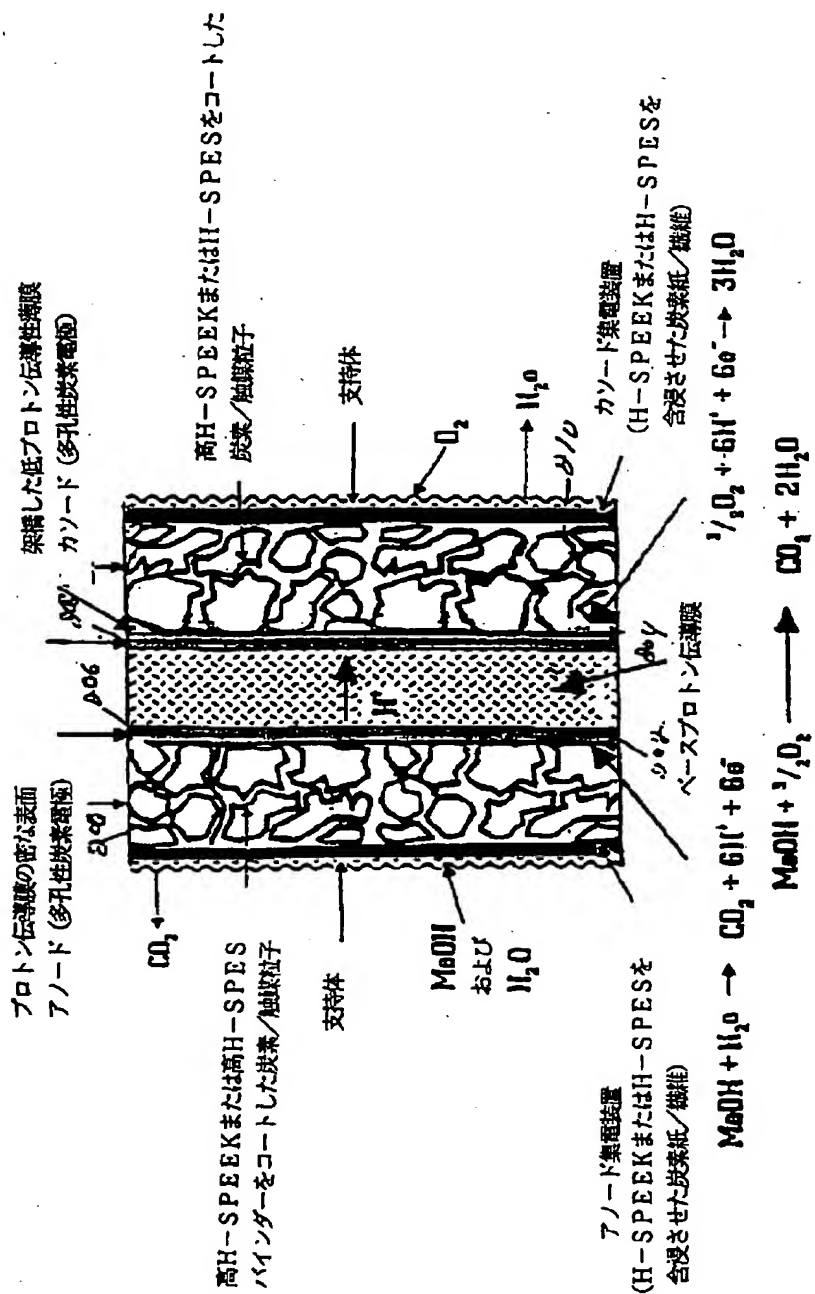


FIGURE 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US96/18823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : H01M 8/16, 8/22; C08J 5/18
US CL : 429/42, 17, 33, 192; 252/62.2; 521/27, 30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 429/42, 17, 33, 192; 252/62.2, 500, 518, 521; 521/27, 30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,468,574 A (EHRENBERG et al) 21 November 1995, see abstract and col. 12, lines 48-58.	1-3, 7-9, 17, 19, 22-24, 27-29, 31, 32, 34-37, 41-44, 49
A		4-6, 10-16, 18, 20, 21, 25, 26, 30, 33, 38-40, 45-48
A	US 4,711,907 A (STERZEL et al) 08 December 1987, see abstract.	1-49

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	* T	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
* A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	* X	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
* B earlier document published on or after the international filing date	* Y	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
* L document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	* G	document member of the same patent family
* O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
* P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search

31 MARCH 1997

Date of mailing of the international search report

24 APR 1997

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

ALAN D. DIAMOND

Telephone No. (703) 305-0661

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US96/18823

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,013,765 A (SLUMA et al) 07 May 1991, see abstract.	1-49
A,T	US 5,599,638 A (SURAMPUDI et al) 04 February 1997, see abstract.	1-49

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet)(July 1992)*

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 J	5/22	C 0 8 J	5/22
C 0 8 K	3/34	C 0 8 K	3/34
C 0 8 L	73/00	C 0 8 L	73/00
	81/06		81/06
H 0 1 B	1/06	H 0 1 B	1/06
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M	8/02
	8/10		8/10
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, S Z, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, G E, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, P L, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN		
(72) 発明者	ナラヤナン, セクハリブラム, アール. アメリカ合衆国 91001 カリフォルニア 州, アルタデナ, イースト ウェイペロ ストリート 212		
(72) 発明者	ハルパート, ジェラルド アメリカ合衆国 91006 カリフォルニア 州, バサデナ, イースト カリフォルニア ブルバード 1000, ユニット 304		
(72) 発明者	グラハム, エバ アメリカ合衆国 91103 カリフォルニア 州, バサデナ, バリセード ストリート 715		
(72) 発明者	ラブロイヤン, アンドレ アメリカ合衆国 91208 カリフォルニア 州, グレンデール, サンシャイン ドライ ブ 1476		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.